

**(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG**

**(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro**



**(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
18. Juli 2002 (18.07.2002)**

PCT

**(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/055450 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C04B 35/491

[DE/DE]; Don-Carlos-Strasse 4, 70563 Stuttgart (DE).
KUEHLEIN, Marc [DE/DE]; Bachstr. 15, 70839 Gerlingen (DE). **BOEDER, Horst** [DE/DE]; Ulmenweg 7, 86485 Biberach (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE01/04694

(22) Internationales Anmeldedatum:

13. Dezember 2001 (13.12.2001)

(81) Bestimmungsstaaten (national): JP, US.

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

(30) Angaben zur Priorität:

101 01 188.1 12. Januar 2001 (12.01.2001) DE

Zur Erklärung der Zwei-Buchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): ROBERT BOSCH GMBH [DE/DE]; Postfach 30 02 20, 70442 Stuttgart (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HAMMER, Marianne

(54) Title: PIEZOELECTRIC CERAMIC MATERIAL, METHOD FOR PRODUCTION THEREOF AND ELECTROCERAMIC MULTI-LAYER COMPONENT

(54) Bezeichnung: PIEZOElektrisches keramisches Material, Verfahren zu dessen Herstellung und elektrokeramisches Mehrlagenbauteil

(57) Abstract: A piezoelectric, ceramic material of molar composition $Pb_{(1+c)}x-(3/2a)-1/2(x-b)^{A^1}y^{A^2}(Zr_{(1-y)(1-x-b-x-w)}^{B^1}b^{B^2}z^{B^3})_w^{03}$? is disclosed, where A^1 is chosen from the group Ca, Mg, Sr, Ba or mixtures thereof, A^2 is chosen from the group of rare earths or mixtures thereof, B^1 is chosen from the group Nb, Ta or Sb or mixtures thereof, $B^2 = Cu$ or a mixture of Cu with at least one element from the group Zn, Ni, Co or Fe, and $B^3 = Fe$, where: $0.001 \leq a \leq 0.05$; $0.05 \leq b \leq 0.90$; $0 \leq c \leq 0.04$; $0.005 \leq x \leq 0.03$; $0.5 \leq y \leq 0.55$; $0.05 \leq w \leq 0.90$ and $0 \leq w \leq 0.5$. An electroceramic multi-layer component with insulation layers with said material is also disclosed. Furthermore, two production methods for the ceramic material are given, whereby the metal ions are introduced as powder oxides and/or carbonates, mixed with each other and calcinified to give the ceramic material, or powder ZrO_2 and TiO_2 are calcinified to give $Zr_x Ti_{1-y} O_2$ with $0.50 < y < 0.55$, the above treated to give a powder and mixed with powder oxides and/or powder carbonates of the other metal ions and the above mixture calcinified to give the ceramic material.

A1

WO 02/055450

(57) Zusammenfassung: Es wird ein piezoelektrisches keramisches Material der molaren Zusammensetzung $Pb_{(1+c)}x-(3/2a)-1/2(x-b)^{A^1}y^{A^2}(Zr_{(1-y)(1-x-b-x-w)}^{B^1}b^{B^2}z^{B^3})_w^{03}$? vorgeschlagen, wobei A^1 aus der Gruppe Ca, Mg, Sr, Ba oder deren Mischungen, A^2 aus der Gruppe der Seltenen Erden oder deren Mischungen, B^1 aus der Gruppe Nb, Ta oder Sb oder deren Mischungen ausgewählt ist, $B^2 = Cu$ oder eine Mischung von Cu mit mindestens einem Element ausgewählt aus der Gruppe Zn, Ni, Co oder Fe ist, und $B^3 = Fe$ ist, wobei gilt: $0.001 \leq a \leq 0.05$; $0.05 \leq b \leq 0.90$; $0 \leq c \leq 0.04$; $0.005 \leq x \leq 0.03$; $0.5 \leq y \leq 0.55$; $0.05 \leq w \leq 0.90$ und $0 \leq w \leq 0.5$. Weiter wird ein elektrokeramisches Mehrlagen bauteil mit Isolierschichten mit einem derartigen Material vorgeschlagen. Schliesslich werden zwei Herstellungsverfahren für das keramische Material angegeben, wobei die Metallionen als pulvelförmige Oxide und/oder Carbonate eingesetzt, mit einander vermischt und zu dem keramischen Material kalziniert werden, oder wobei pulvelförmiges ZrO_2 und TiO_2 zu $Zr_x Ti_{1-y} O_2$ mit $0.50 < y < 0.55$ kalziniert, dieses zu einem Pulver aufbereitet und mit pulvelförmigen Oxiden und/oder pulvelförmigen Carbonaten der weiteren Metallionen vermischt, und diese Mischung dann zu dem keramischen material kalziniert wird.

Piezoelektrisches keramisches Material, Verfahren zu dessen Herstellung und elektrokeramisches Mehrlagenbauteil

Die Erfindung betrifft ein piezoelektrisches keramisches Material, ein Verfahren zu dessen Herstellung sowie ein elektrokeramisches Mehrlagenbauteil mit einem derartigen piezoelektrischen keramischen Material nach der Gattung der unabhängigen Ansprüche.

Stand der Technik

Piezoelektrische Keramiken, die beispielsweise in Aktoren eingesetzt werden, sind häufig auf der Basis des Mischkristalles Bleizirkonattitanat (PZT) hergestellt und weisen bei Verwendung geeigneter Additive oder Dotierungen sehr gute Eigenschaftskombinationen wie eine hohe Temperaturbeständigkeit, eine hohe piezoelektrische Ladungskonstante, eine hohe Curie-Temperatur, eine niedrige Dielektrizitätskonstante und eine niedrige Koerzitivfeldstärke auf. Nachteilig ist jedoch, dass sich einige der maximal erreichbaren und gewünschten Eigenschaften dieser PZT-Keramiken bei Verwendung der bekannten Additive ausschließen.

Betrachtet man eine PZT-Struktur als eine $A^{2+}B^{4+}O^{2-}_3$ -Struktur, so bezeichnet man Keramiken, die eine A- oder B-Platz-Substitution durch ein höher valentes Kation (Donator) erfahren, als sogenannte „weiche Keramiken“. Durch diese Substitution werden Blei-Leerstellen erzeugt, so dass solche Keramiken vor allem eine hohe piezoelektrische Ladungskon-

stante, eine hohe Dielektrizitätskonstante, einen hohen dielektrischen und mechanischen Verlust, eine niedrige Koerzitivfeldstärke und eine leichte Polarisierbarkeit aufweisen. Typische Additive, die diese Eigenschaften erzeugen sind beispielsweise zu A-Platz-Substitution La^{3+} bzw. allgemein Oxide der Seltenen Erden oder auch Bi^{3+} . Zur B-Platz-Substitution kommt vor allem Ta^{5+} , Nb^{5+} , W^{6+} oder Sb^{5+} in Frage.

Demgegenüber bezeichnet man PZT-Keramiken, die eine A- oder B-Platz-Substitution durch ein niedervalentes Kation (Akzeptor) erfahren, als sogenannte „harte Keramiken“. Hierbei werden Sauerstoff-Leerstellen erzeugt, so dass derartige Keramiken eine niedrige piezoelektrische Ladungskonstante, eine niedrige Dielektrizitätskonstante, einen niedrigen dielektrischen und mechanischen Verlust, eine hohe Koerzitivfeldstärke und einen niedrigen elektrischen Widerstand aufweisen. Weiter sind diese Keramiken in der Regel schwer polarisierbar. Typische Additive, die die genannten Eigenschaften in solchen „harten Keramiken“ hervorrufen, sind zur A-Platz-Substitution beispielsweise K^{1+} oder Na^{1+} . Als B-Platz-Substitution kommt vor allem Ni^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Fe^{3+} , Sc^{3+} oder Mg^{2+} in Frage.

Zusammenfassend sind als PZT-Keramiken zur Anwendung in einem Piezoaktor vor allem solche Materialien relevant, die eine Kombination aus Eigenschaften der „weichen Keramiken“ und „harten Keramiken“ aufweisen. Insbesondere sollte die piezoelektrische Ladungskonstante und die Curie-Temperatur möglichst hoch, d.h. $d_{33} > 500 \cdot 10^{12} \text{ m/V}$ und $T_c > 300^\circ\text{C}$ sein. Weiter sollte die Dielektrizitätskonstante des erhaltenen Materials möglichst niedrig, d.h. ϵ_{33}/ϵ_0 kleiner 2000 sein.

Zur Erreichung dieser Anforderungen wurde bereits vorgeschlagen, eine Kodotierung der PZT-Keramik vorzunehmen, die sowohl zur Bildung von Pb-Leerstellen als auch zur Bildung

von Sauerstoff-Leerstellen führt. So wurde in DE 196 15 695 C1 vorgeschlagen, rein Donator-dotierte PZT-Grünfolien oberflächlich mit einer $\text{Ag}_x/\text{Pd}_{1-x}$ -Paste ($x = 0,7$) zu versehen und diese zu stapeln, wobei bei einem nachfolgenden gemeinsamen Sintern der Grünfolie mit der Ag/Pd-Paste (Kofiring) das Silber in die benachbarten Keramikschichten eindiffundiert und als Akzeptor auf einem A-Platz eingebaut wird. Weiter wurde in EP 0 619 279 B1 vorgeschlagen, eine Dotierung mit komplexen Verbindungen der allgemeinen Formulierung $A(B^{1-}{}_{1-x}B^{2+}{}_x)$ mit $A = \text{Pb}$ und $B^1 =$ einwertigen, zweiwertigen oder dreiwertigen Kationen und $B^2 =$ dreiwertigen, fünfwertigen oder sechswertigen Kationen vorzunehmen, d.h. beispielsweise Verbindungen der Art $A(\text{W}_{1/3}\text{Ni}_{2/3})\text{O}_3$ oder $A(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$, wobei A Blei, Strontium, Calcium oder Barium sein kann.

Schließlich wurde in WO 99/12865 eine Dotierung einer PZT-Keramik mit bleifreien komplexen Verbindungen vorgeschlagen, die wie der PZT-Mischkristall eine Perowskitstruktur aufweisen, und die unter geringen Zugaben bei gemeinsamer Kalzination zu einem einphasigen Mischkristall reagieren. Solche Verbindungen weisen die allgemeine Zusammensetzung $A^{2+} B^{1-}{}_{0,25} B^{2+}{}_{{0,75}} \text{O}_3$ mit $A = \text{Barium und/oder Strontium}$, $B^1 = \text{Kalium und/oder Natrium und}$ $B^2 = \text{Niob, Tantal oder Antimon}$, auf. Die erforderlichen Sintertemperaturen zur Herstellung eines elektrokeramischen Mehrlagenbauteils mit einem solchen piezoelektrischen keramischen Material liegen gemäß WO 99/12865 bei unter 1150°C.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war die Bereitstellung eines piezoelektrischen keramischen Materials mit möglichst hoher thermischer Stabilität, hoher piezoelektrischer Ladungskonstante und Curie-Temperatur sowie niedriger Dielektrizitätskonstante, niedrigen elektromechanischen Verlusten, einer niedrigen Koerzitivfeldstärke und einer niedrigen elektrischen Leitfähigkeit. Weiter war es Aufgabe, ein Mate-

rial bereitzustellen, dass bei Temperaturen von unter 1000°C gesintert werden kann, damit bei der Herstellung elektrokeramischer Mehrlagenbauteile mit diesem Material eine preiswertere Innenelektroden-Paste zum Einsatz kommen kann als die bisher übliche.

Vorteile der Erfindung

Das erfindungsgemäße piezoelektrische keramische Material hat gegenüber dem Stand der Technik den Vorteil einer hohen thermischen Stabilität, einer piezoelektrischen Ladungskonstante d_{33} größer $500 \cdot 10^{12} \text{ m/V}$, einer Curie-Temperatur T_c größer 300°C, einer Dielektrizitätskonstante ϵ_{33}/ϵ_0 kleiner 2000 und einer Koerzitivfeldstärke kleiner 1,2 kV/mm bei geringen elektromechanischen Verlusten und einer niedrigen elektrischen Leitfähigkeit auf. Weiter ist dieses piezoelektrische keramische Material beispielsweise zusammen mit Elektrodenpastenschichten auf Basis von Kupfer oder $\text{Ag}_t/\text{Pd}_{1-t}$ mit $t \geq 0,7$, wobei t für den Massenanteil steht, bei Temperaturen von weniger als 1000°C in einem Kofiring-Prozess zu einem elektromechanischen Mehrlagenbauteil sinterbar, wobei dieses Sintern zusätzlich vorteilhaft unter Luft, Stickstoff oder stickstoffhaltiger Gasatmosphäre stattfinden kann.

Insbesondere ermöglicht es diese niedrige Sintertemperatur, als Material für die Elektrodenpastenschichten ein Silber-Palladium-Gemisch einzusetzen, dessen Silbergehalt deutlich über 70 Massenprozent liegt und das billiger ist als Innenelektrodenmaterialien auf Platin-Basis bzw. Innenelektroden mit höherem Palladium-Anteil.

Auch die der Verwendung edelmetallfreier Elektrodenpastenschichten bzw. edelmetallfreier Pasten wie beispielsweise Kupfer-Pasten bietet erhebliche Kostenvorteile, wobei durch Zusatz von Kupferoxid zu dem piezoelektrischen keramischen

Material als Additiv- bzw. Dotierstoff gleichzeitig eine unerwünschte Diffusion von Kupfer aus den Innenelektroden-schichten in das benachbarte keramische Material verhindert werden kann. In diesem Fall ist durch den Kupferoxid-Zusatz zu der PZT-Keramik bereits eine Sättigung mit Kupfer-Ionen gegeben. Im Übrigen verringert die Möglichkeit Kupfer alternativ zu Silber/Palladium einzusetzen die Abhängigkeit des Preises der erhaltenen elektrokeramischen Mehrlagenbauteile von dem hochspekulativen Palladium-Preis bzw. Platin-Preis.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung des piezoelektrischen keramischen Materials ist vorteilhaft, dass alle neben Blei, Zirkonium und Titan eingesetzten Additive bzw. Dotierstoffe als pulverförmige Oxide oder Carbonate eingesetzt werden können, die kostengünstig und in großen Mengen verfügbar sind.

Vorteilhafte Weiterbildungen der Erfindung ergeben sich aus den in den Unteransprüchen genannten Maßnahmen.

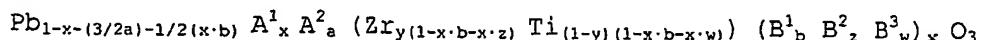
So ist vorteilhaft, dem piezoelektrischen keramischen Material als ein Dotierungselement Kupfer in Form eines Cu¹⁺- und/oder Cu²⁺-Ions zuzusetzen, das dies ein Sintern von keramischen Grünfolien, denen dieses Material als keramischer Bestandteil zugesetzt ist, zusammen mit einer kupferhaltigen Elektrodenpastenschicht unter Luft, Stickstoff oder stickstoffhaltiger Atmosphäre ermöglicht.

Im Übrigen kann das erhaltene piezoelektrische Material vorteilhaft sowohl eine stöchiometrische Zusammensetzung aufweisen als auch eine Zusammensetzung, die ein Bleioxid, insbesondere PbO, im stöchiometrischen Überschuss enthält, was zu einer weiteren Erniedrigung der Sintertemperatur führt.

Darüber hinaus ist es einfach in bekannter Weise zu einem gießfähigen Schlicker oder einer extrusionsfähigen Masse zur Herstellung keramischer Grünfolien verarbeitbar.

Ausführungsbeispiele

Die Erfindung geht aus von einem piezoelektrischen Keramikmaterial auf der Basis von Bleizirkonattitanat (PZT) mit der allgemeinen Zusammensetzung $A^{2+}B^{4+}O_3$, das mit einer Kodotierung mit Donatoren und Akzeptoren versehen ist. Diese Kodotierung wird durch Zusatz von pulverförmigen Oxiden und/oder pulverförmigen Carbonaten mit entsprechenden Metall-Ionen erreicht und erfolgt sowohl auf den A^{2+} -Plätzen als auch auf den B^{4+} -Plätzen der PZT-Keramik. Auf diese Weise bleibt durch eine Ladungskompensation der Bleileerstellen und der Sauerstoffleerstellen die gesamte Defektkonzentration in dem erhaltenen piezoelektrischen keramischen Material gering, was die Stabilität von dessen Struktur und damit die piezoelektrische Aktivität und thermische Stabilität erhöht. Im stöchiometrischen Fall lautet die allgemeine Formulierung des piezoelektrischen keramischen Materials:



wobei A^1 aus der Gruppe Ca, Mg, Sr, Ba oder deren Mischungen ausgewählt ist, A^2 aus der Gruppe der Seltenen Erden, insbesondere La, oder deren Mischungen ausgewählt ist, B^1 aus der Gruppe Nb, Ta oder Sb oder deren Mischungen ausgewählt ist, B^2 Cu oder eine Mischung von Cu mit mindestens einem Element ausgewählt aus der Gruppe Zn, Ni, Co oder Fe ist, und B^3 Fe ist, mit der Maßgabe, dass für a, b, c, x, y, z und w gilt:

$$0,001 \leq a \leq 0,05$$

$$0,05 \leq b \leq 0,90$$

$$0,005 \leq x \leq 0,03$$

- 7 -

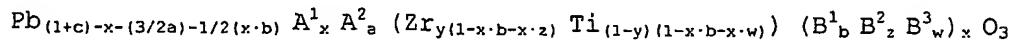
$$0,5 \leq y \leq 0,55$$

$$0,05 \leq z \leq 0,90$$

$$0 \leq w \leq 0,5.$$

Die Zahlenangaben für a, b, x, y, z und w sind dabei jeweils in Mol zu verstehen.

Alternativ zu der vorstehenden Zusammensetzung kann beispielsweise auch ein Bleioxid, insbesondere PbO, im stöchiometrischen Überschuss zugesetzt sein, so dass das erhaltene piezoelektrische keramische Material insgesamt eine nicht stöchiometrische Zusammensetzung aufweist. In diesem Fall lautet die allgemeine Formulierung des piezoelektrischen keramischen Materials:



mit A¹, A², B¹, B² und B³ wie vorstehend und der Maßgabe, dass für a, b, c, x, y, z und w gilt:

$$0,001 \leq a \leq 0,05$$

$$0,05 \leq b \leq 0,90$$

$$0 \leq c \leq 0,04$$

$$0,005 \leq x \leq 0,03$$

$$0,5 \leq y \leq 0,55$$

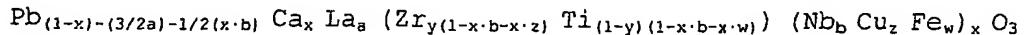
$$0,05 \leq z \leq 0,90$$

$$0 \leq w \leq 0,5.$$

Im stöchiometrischen Fall gilt somit für das erhaltene piezoelektrische keramische Material die Bedingung c = 0, während im nicht stöchiometrischen Fall für c die Bedingung 0,05 ≤ c ≤ 0,04 gilt.

- 8 -

Ein bevorzugtes piezoelektrisches keramisches Material, das sich besonders für eine Anwendung in Piezoaktoren eignet, ist ein Material der Formulierung:



mit:

$$0,0025 \leq a \leq 0,01$$

$$0,5 \leq b \leq 0,9$$

$$0,01 \leq x \leq 0,025$$

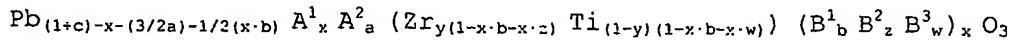
$$0,05 \leq w \leq 0,3$$

$$0,51 \leq y(1-(x\cdot b)-(x\cdot z)) \leq 0,55$$

$$0,45 \leq (1-y)(1-(x\cdot b)-(x\cdot w)) \leq 0,49$$

$$0,05 \leq w \leq 0,3.$$

An dieser Stelle sei betont, dass der Anteil des Sauerstoffs in allen vorstehenden Formulierungen des piezoelektrischen keramischen Materials durch eingebrachte oder beim Sintern erzeugte Sauerstoffleerstellen in der Regel nicht exakt durch O_3 sondern präziser durch $\text{O}_{3-\delta}$ zu beschreiben ist, wo- bei δ kleiner als 0,01, insbesondere kleiner als 0,004 ist. Da die Bildung von Sauerstoffleerstellen bei derartigen Materialien stets auftritt, und innerhalb der genannten Grenzen nicht präzise messbar ist, wird im Rahmen dieser Pa- tentanmeldung unter der Formulierung



in Übereinstimmung mit dem allgemeinen Fachverständnis auch ein Material verstanden, das Sauerstoffleerstellen innerhalb der genannten Grenzen aufweist.

Konkrete Beispiele für die von den vorgenannten Formulierun- gen erfassten Materialien sind:

- 9 -

$Pb_{0,965} Ca_{0,02} La_{0,005} Zr_{0,5194} Ti_{0,4606} Nb_{0,015} Fe_{0,003} Cu_{0,002} O_{3-\delta}$
 mit $x = 0,02$, $a = 0,005$, $y = 0,53$, $b = 0,75$, $z = 0,1$, $c = 0$
 und $w = 0,15$ sowie δ kleiner 0,004.

$Pb_{0,9685} Ca_{0,02} La_{0,002} Zr_{0,5194} Ti_{0,4606} Nb_{0,017} Fe_{0,002} Cu_{0,001} O_{3-\delta}$
 mit $x = 0,02$, $a = 0,002$, $y = 0,53$, $b = 0,85$, $z = 0,05$; $c = 0$
 und $w = 0,1$ sowie δ kleiner 0,004.

$Pb_{0,9687} Ca_{0,02} La_{0,0025} Zr_{0,5194} Ti_{0,4606} Nb_{0,015} Zn_{0,002} Co_{0,002} Cu_{0,001} O_{3-\delta}$
 mit $x = 0,02$, $a = 0,0025$, $y = 0,53$, $b = 0,75$, $z = 0,25$, $c = 0$
 und $w = 0$ sowie δ kleiner 0,004.

$Pb_{0,9678} Ca_{0,018} La_{0,005} Zr_{0,5203} Ti_{0,4614} Nb_{0,0135} Zn_{0,003} Cu_{0,0018} O_{3-\delta}$
 mit $x = 0,02$, $a = 0,0025$, $y = 0,53$, $b = 0,75$, $z = 0,25$, $c = 0$ und $w = 0$ sowie δ kleiner 0,004.

$Pb_{0,9978} Ca_{0,018} La_{0,005} Zr_{0,5203} Ti_{0,4614} Nb_{0,0135} Zn_{0,003} Cu_{0,0018} O_{3-\delta}$
 mit $x = 0,02$, $a = 0,0025$, $y = 0,53$, $b = 0,75$, $z = 0,25$, $c = 0,03$ und $w = 0$ sowie δ kleiner 0,004.

$Pb_{0,9878} Ca_{0,02} La_{0,0025} Zr_{0,2} Ti_{0,46} Nb_{0,015} Zn_{0,002} Co_{0,002} Cu_{0,001} O_{3-\delta}$
 mit $x = 0,02$, $a = 0,0025$, $y = 0,53$, $b = 0,75$, $z = 0,25$, $c = 0,02$ und $w = 0$ sowie δ kleiner 0,004.

Zur Weiterverarbeitung eines solchen piezoelektrischen keramischen Materials zu einem elektrokeramischen Mehrlagenbauteil, insbesondere einem Piezoaktor, einem Thermistor oder einem Kondensator, mit einer Mehrzahl von übereinander angeordneten Isolierschichten aus dem piezoelektrischen keramischen Material und Bereichsweise dazwischen befindlichen Innenelektrodenschichten, die zumindest weitgehend aus Kupfer oder Ag_t/Pd_{1-t} bestehen, wobei $t \geq 0,7$, insbesondere $> 0,7$, vorzugsweise $> 0,8$ ist, wird zunächst eines der vorstehend

beschriebenen Materialien in bekannter Weise zu einem gießfähigen Schlicker bzw. zu einer extrusionsfähigen Masse verarbeitet und danach entweder mittels Foliengießen oder Extrusion zu einer Grünfolie geformt, getrocknet und in üblicher Weise oberflächlich bereichsweise mit einer Schicht einer leitfähigen Innenelektrodenpaste versehen. Diese Innenelektrodenpaste ist bevorzugt eine Paste auf Basis von Kupfer oder einer der beschriebenen Silber-Palladium-Mischungen.

Nachdem die keramischen Grünfolien, die beispielsweise eine Dicke von 30 µm bis 150 µm aufweisen, mit der leitfähigen Innenelektrodenpaste bedruckt worden sind, werden sie gestanzt, gestapelt und laminiert, wobei die Schichtzahl der Isolierschichten mit dem piezoelektrischen keramischen Material üblicherweise zwischen 10 und 500 Schichten liegt. Nach dem Laminieren folgt dann ein bekannter Kofiring-Prozess unter Luft, Stickstoff oder stickstoffhaltiger Gasatmosphäre bei Sintertemperaturen unter 1000°C.

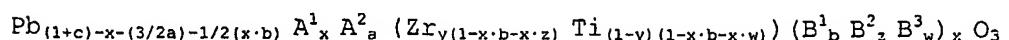
Bei diesem Sintern entstehen aus den keramischen Grünfolien die Isolierschichten und aus den Elektrodenpastenschichten die Innenelektrodenschichten des elektrokeramischen Mehrlagenauteils, das danach als dichter Keramik-Elektroden-Verbund vorliegt und beispielsweise nach Anbringen einer Außenkontakteierung der Innenelektroden als Piezoaktor verwendbar ist. Beim Sintern werden im Übrigen die Elektrodenpastenschichten in metallische Innenelektrodenschichten überführt, die zumindest dann weitgehend entweder aus Kupfer oder der beschriebenen Silber-Palladium-Legierung bestehen.

Als Verfahren zur Herstellung der vorstehend beschriebenen piezoelektrischen keramischen Materialien eignet sich einerseits die sogenannte „Columbitmethode“, wie sie von T.R. Shrout et al., J. Am. Ceram. Soc., 73, (7), Seiten 1862 – 1867, (1990), beschrieben ist. Im Einzelnen werden dabei zu-

nächst pulverförmiges Zirkoniumdioxid und pulverförmiges Titan-dioxid zu $Zr_yTi_{1-y}O_2$ mit $0,5 < y < 0,55$ (Angabe in Mol) kalziniert, das erhaltene $Zr_yTi_{1-y}O_2$ zu einem Pulver aufbereitet, dieses im Weiteren als Precursor dienende Pulver dann mit pulverförmigen Oxiden und/oder pulverförmigen Carbonaten der weiteren Ionen Blei, Eisen, A¹, A², B² und B³ vermischt, und diese Pulvermischung dann zu dem piezoelektrischen keramischen Material in Form eines homogenen PZT-Mischkristalles kalziniert. Alternativ kann als Herstellungsverfahren auch ein „mixed-oxide“-Verfahren eingesetzt werden, d.h. es werden zunächst alle in das herzustellende piezoelektrische keramische Material einzusetzenden Ionen als pulverförmige Oxide und/oder pulverförmige Carbonate eingesetzt, miteinander vermischt und dann zu dem piezoelektrischen keramischen Material kalziniert. Die einzusetzenden Mengen der jeweiligen Oxide bzw. Carbonate ergeben sich dabei aus der zu erhaltenden Zusammensetzung des piezoelektrischen keramischen Materials.

Ansprüche

1. Piezoelektrisches keramisches Material mit der, abgesehen von Sauerstoffleerstellen, molaren Zusammensetzung:



wobei A¹ aus der Gruppe Ca, Mg, Sr, Ba oder deren Mischungen ausgewählt ist, A² aus der Gruppe der Seltenen Erden, insbesondere La, oder deren Mischungen ausgewählt ist, B¹ aus der Gruppe Nb, Ta oder Sb oder deren Mischungen ausgewählt ist, B² Cu oder eine Mischung von Cu mit mindestens einem Element ausgewählt aus der Gruppe Zn, Ni, Co oder Fe ist, und B³ Fe ist, mit der Maßgabe, dass für a, b, c, x, y, z und w gilt:

$$0,001 \leq a \leq 0,05$$

$$0,05 \leq b \leq 0,90$$

$$0 \leq c \leq 0,04$$

$$0,005 \leq x \leq 0,03$$

$$0,5 \leq y \leq 0,55$$

$$0,05 \leq z \leq 0,90$$

$$0 \leq w \leq 0,5.$$

2. Piezoelektrisches keramisches Material nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass $0,005 \leq c \leq 0,04$.

3. Piezoelektrisches Material nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass $c = 0$.

4. Piezoelektrisches Material nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass A¹ ein zweiwertiges Ion, A² ein dreiwertiges Ion, B¹ ein fünfwertiges Ion, B² ein einwertiges Ion, ein zweiwertiges Ion oder eine Mischung aus mindestens einem einwertigen Ion und mindestens einem zweiwertigen Ion, und B³ ein dreiwertiges Fe-Ion ist.

5. Piezoelektrisches keramisches Material nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei c = 0, A¹ Ca, A² La, B¹ Nb und B² Cu ist.

6. Piezoelektrisches Material nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass für a, b, x, y, z und w gilt:

$$0,0025 \leq a \leq 0,01$$

$$0,5 \leq b \leq 0,9$$

$$0,01 \leq x \leq 0,025$$

$$0,05 \leq w \leq 0,3$$

$$0,51 \leq y(1-(x \cdot b) - (x \cdot z)) \leq 0,55$$

$$0,45 \leq (1-y)(1-(x \cdot b) - (x \cdot w)) \leq 0,49$$

$$0,05 \leq w \leq 0,3.$$

7. Elektrokeramisches Mehrlagenbauteil, insbesondere Piezoaktor, Thermistor oder Kondensator, mit einer Mehrzahl von übereinander angeordneten Isolierschichten mit einem piezoelektrischen keramischen Material nach einem der vorangehenden Ansprüche 1 bis 6, die zumindest bereichsweise durch oberflächlich aufgebrachte Innenelektrodenschichten voneinander getrennt sind.

8. Elektrokeramisches Mehrlagenbauteil nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Innenelektrodenschichten zumindest weitgehend aus Kupfer oder Ag_t/Pd_{1-t} bestehen, wo-

bei $t \geq 0,7$, insbesondere $t > 0,7$ ist und für den Massenanteil steht.

9. Elektrokeramisches Mehrlagenbauteil nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass es durch Sintern eines Stapels mit keramischen Grünfolien mit einem piezoelektrischen keramischen Material nach einem der Ansprüche 1 bis 6, die zumindest bereichsweise oberflächlich durch Elektrodenpastenschichten mit Kupfer oder $\text{Ag}_t/\text{Pd}_{1-t}$ mit $t \geq 0,7$ voneinander getrennt sind, bei Temperaturen unter 1000°C in einem Kofiring-Prozess hergestellt worden ist, wobei aus den keramischen Grünfolien die Isolierschichten und aus den Elektrodenpastenschichten die Innenelektrodenschichten entstanden sind.

10. Verfahren zur Herstellung eines piezoelektrischen keramischen Materials nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei die Ionen Pb, Zr, Ti, Fe, A¹, A², B¹ und B² zunächst als pulverförmige Oxide und/oder Carbonate eingesetzt, miteinander vermischt und dann zu dem keramischen Material kalziniert werden.

11. Verfahren nach Anspruch 10, wobei ein Bleioxid, insbesondere PbO, im stöchiometrischen Überschuss eingesetzt wird.

12. Verfahren nach Anspruch 10, wobei die eingesetzten pulverförmigen Oxide und/oder Carbonate derart eingesetzt werden, dass das piezoelektrische keramische Material eine stöchiometrische Zusammensetzung aufweist.

13. Verfahren zur Herstellung eines piezoelektrischen keramischen Materials nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei zunächst pulverförmiges ZrO_2 und pulverförmiges TiO_2 zu Zr_y -

$Ti_{1-y}O_2$ mit $0,50 < y < 0,55$ kalziniert, das $Zr_yTi_{1-y}O_2$ zu einem Pulver aufbereitet, dieses Pulver mit pulverförmigen Oxiden und/oder pulverförmigen Carbonaten der Ionen Pb, Fe, A¹, A², B¹, B² vermischt, und diese Pulvermischung dann zu dem keramischen Material kalziniert wird.

14. Verfahren nach Anspruch 13, wobei ein Bleioxid, insbesondere PbO, im stöchiometrischen Überschuss eingesetzt wird.

15. Verfahren nach Anspruch 13, wobei die eingesetzten pulverförmigen Oxide und/oder Carbonate derart eingesetzt werden, dass das piezoelektrische keramische Material eine stöchiometrische Zusammensetzung aufweist.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/DE 01/04694.

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C04B35/491

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHEDMinimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C04B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	SHENG-YUAN CHU, CHENG-SUNG HSIEH: "Doping effects on the piezoelectric properties of low-temperature sintered PNN-PZT-based ceramics" JOURNAL OF MATERIAL SCIENCE LETTERS, vol. 19, no. 7, 2000, pages 609-612, XP002198120 page 609, column 2, line 3-12 figure 5; table I ---	1-15
A	WO 97 40537 A (SIEMENS AG; CRAMER DIETER (DE); HELLEBRAND HANS (DE); LUBITZ KARL) 30 October 1997 (1997-10-30)	1-15
A, P	& US 6 230 378 B1 (SIEMENS AG) 15 May 2001 (2001-05-15) column 2, line 30 - line 46 column 3, line 43-50,59-63 column 6, line 1-40 ---	

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

6 May 2002

Date of mailing of the international search report

22/05/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Wirth, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

ational Application No

PCT/DE 01/04694

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 99 12865 A (CERAMTEC AG ;HELKE GUENTER (DE)) 18 March 1999 (1999-03-18) examples 1-3 ---	1-15
A	SHROUT T R ET AL: "CONVENTIONALLY PREPARED SUBMICROMETER LEAD-BASED PEROVSKITE POWDERS BY REACTIVE CALCINATION" JOURNAL OF THE AMERICAN CERAMIC SOCIETY, AMERICAN CERAMIC SOCIETY. COLUMBUS, US, vol. 73, no. 7, 1 July 1990 (1990-07-01), pages 1862-1867, XP000150668 ISSN: 0002-7820 cited in the application the whole document ---	10-15
A	DE 198 40 488 A (CERAMTEC AG) 11 March 1999 (1999-03-11) examples 1,3 ---	1-15
P,A	DE 100 41 905 A (MURATA MANUFACTURING CO) 1 March 2001 (2001-03-01) the whole document -----	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

National Application No

PCT/DE 01/04694

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
WO 9740537	A	30-10-1997	DE AT CA CN WO DE EP ES JP PT US	19615695 C1 186613 T 2252392 A1 1217087 A 9740537 A1 59700699 D1 0894341 A1 2140228 T3 2000508835 T 894341 T 6230378 B1	03-07-1997 15-11-1999 30-10-1997 19-05-1999 30-10-1997 16-12-1999 03-02-1999 16-02-2000 11-07-2000 28-04-2000 15-05-2001
WO 9912865	A	18-03-1999	BR CN DE WO EP JP	9812150 A 1269773 T 19840488 A1 9912865 A1 1025061 A1 2001515835 T	18-07-2000 11-10-2000 11-03-1999 18-03-1999 09-08-2000 25-09-2001
DE 19840488	A	11-03-1999	DE BR CN WO EP JP	19840488 A1 9812150 A 1269773 T 9912865 A1 1025061 A1 2001515835 T	11-03-1999 18-07-2000 11-10-2000 18-03-1999 09-08-2000 25-09-2001
DE 10041905	A	01-03-2001	CN DE	1286478 A 10041905 A1	07-03-2001 01-03-2001

BEST AVAILABLE COPY

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

nationales Aktenzeichen

PCT/DE 01/04694

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C04B35/491

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C04B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	SHENG-YUAN CHU, CHENG-SUNG HSIEH: "Doping effects on the piezoelectric properties of low-temperature sintered PNN-PZT-based ceramics" JOURNAL OF MATERIAL SCIENCE LETTERS, Bd. 19, Nr. 7, 2000, Seiten 609-612, XP002198120 Seite 609, Spalte 2, Zeile 3-12 Abbildung 5; Tabelle I ---	1-15
A	WO 97 40537 A (SIEMENS AG; CRAMER DIETER (DE); HELLEBRAND HANS (DE); LUBITZ KARL) 30. Oktober 1997 (1997-10-30) & US 6 230 378 B1 (SIEMENS AG) 15. Mai 2001 (2001-05-15) Spalte 2, Zeile 30 - Zeile 46 Spalte 3, Zeile 43-50, 59-63 Spalte 6, Zeile 1-40 ---	1-15
A, P	---	-/-

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
 - *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
 - *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
 - *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
 - *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
 - *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem Internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
 - *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
 - *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
 - *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts
6. Mai 2002	22/05/2002
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax. (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Wirth, S

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

ationales Aktenzeichen

PCT/DE 01/04694

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der In Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 99 12865 A (CERAMTEC AG ;HELKE GUENTER (DE)) 18. März 1999 (1999-03-18) Beispiele 1-3 ----	1-15
A	SHROUT T R ET AL: "CONVENTIONALLY PREPARED SUBMICROMETER LEAD-BASED PEROVSKITE POWDERS BY REACTIVE CALCINATION" JOURNAL OF THE AMERICAN CERAMIC SOCIETY, AMERICAN CERAMIC SOCIETY. COLUMBUS, US, Bd. 73, Nr. 7, 1. Juli 1990 (1990-07-01), Seiten 1862-1867, XP000150668 ISSN: 0002-7820 in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument ----	10-15
A	DE 198 40 488 A (CERAMTEC AG) 11. März 1999 (1999-03-11) Beispiele 1,3 ----	1-15
P,A	DE 100 41 905 A (MURATA MANUFACTURING CO) 1. März 2001 (2001-03-01) das ganze Dokument -----	1-15

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

allgemeines Aktenzeichen PCT/DE 01/04694

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 9740537	A	30-10-1997	DE	19615695 C1		03-07-1997
			AT	186613 T		15-11-1999
			CA	2252392 A1		30-10-1997
			CN	1217087 A		19-05-1999
			WO	9740537 A1		30-10-1997
			DE	59700699 D1		16-12-1999
			EP	0894341 A1		03-02-1999
			ES	2140228 T3		16-02-2000
			JP	2000508835 T		11-07-2000
			PT	894341 T		28-04-2000
			US	6230378 B1		15-05-2001
WO 9912865	A	18-03-1999	BR	9812150 A		18-07-2000
			CN	1269773 T		11-10-2000
			DE	19840488 A1		11-03-1999
			WO	9912865 A1		18-03-1999
			EP	1025061 A1		09-08-2000
			JP	2001515835 T		25-09-2001
DE 19840488	A	11-03-1999	DE	19840488 A1		11-03-1999
			BR	9812150 A		18-07-2000
			CN	1269773 T		11-10-2000
			WO	9912865 A1		18-03-1999
			EP	1025061 A1		09-08-2000
			JP	2001515835 T		25-09-2001
DE 10041905	A	01-03-2001	CN	1286478 A		07-03-2001
			DE	10041905 A1		01-03-2001